

091853,314

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : A01N 25/24, 25/30	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/08926 (43) Date de publication internationale: 24 février 2000 (24.02.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02002 (22) Date de dépôt international: 17 août 1999 (17.08.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/10471 17 août 1998 (17.08.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERGERON, Vance [US/FR]; 70ter, rue Commandant Charcot, F-69005 Lyon (FR). MARTIN, Jean-Yves [FR/FR]; 10, allée des Blanchisseurs, F-69290 Saint Genis les Ollières (FR). VOVELLE, Louis [FR/FR]; 12, place Croix-Rousse, F-69004 Lyon (FR). (74) Mandataire: WATTREMEZ, Catherine; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: USE OF POLYMERS AS STICKING AGENTS (54) Titre: UTILISATION DE POLYMERES COMME AGENTS ANTI-REBOND (57) Abstract <p>The invention concerns the use as sticking agents, in formulations to be used in the presence of an aqueous solution, of at least a compound with elongation viscosity not less than twice that of water and a flow viscosity not more than six times that of water; said viscosity levels being measured for compound concentration levels ranging between 0,05 and 3 g/l.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet l'utilisation en tant qu'agent anti-rebond, dans des formulations destinées à être mises en oeuvre en présence d'une solution aqueuse, d'au moins un composé présentant une viscosité élongationnelle supérieure ou égale à deux fois celle de l'eau et une viscosité en écoulement inférieure ou égale à six fois celle de l'eau; ces viscosités étant mesurées pour des concentrations en composé comprises entre 0,05 et 3 g/l.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

UTILISATION DE POLYMERES COMME AGENTS ANTI-REBOND

5 La présente invention a pour objet l'utilisation de composés présentant des caractéristiques de viscosité élongationnelle et de viscosité en écoulement particulières, comme agent anti-rebond entrant dans la composition de formulations mises en oeuvre en présence d'une solution aqueuse.

10 La présente invention a plus particulièrement trait au domaine des formulations phytosanitaires, comprenant des pesticides ou des agents contrôlant la croissance des plantes.

15 En outre, la présente invention concerne des formulations phytosanitaires destinées à être appliquées sur les plantes à traiter, sous la forme d'une solution, dispersion ou émulsion dans un milieu aqueux. Notons que pour des raisons de simplification de l'exposé, il ne sera fait référence dans la suite de la description, qu'à des solutions aqueuses, sachant que ce terme englobe les variantes précitées.

20 Les formulations phytosanitaires mises en oeuvre en présence d'une solution aqueuse sont classiquement pulvérisées sur la plante à traiter. L'une des principales difficultés que l'on rencontre avec ce mode de mise en oeuvre, réside dans le fait qu'il est très difficile de contrôler la quantité de matière active qui reste au contact de la plante à traiter. En effet, lors de la pulvérisation, une grande partie de la matière active est perdue car la gouttelette projetée, rebondit sur la surface hydrophobe de la plante pour se déposer sur un endroit non souhaité (sur le sol par exemple). Outre l'inconvénient économique de perdre du produit, le dépôt de matière active sur le sol, ou encore sur

25 d'autres plantes, peut causer des problèmes de toxicité, de phytotoxicité.

30 Afin de résoudre ce problème de rebond non souhaité de la gouttelette de formulation sur la surface de la plante à traiter, on a proposé d'introduire des additifs de manière à augmenter fortement la viscosité en écoulement de la formulation. Cependant, cette solution ne peut être considérée comme parfaitement satisfaisante. En effet, de telles formulations sont difficiles à pomper et à pulvériser.

35 Comme on peut le constater, il n'y a pas à l'heure actuelle d'additif pour formulations destinées à être mises en oeuvre en présence d'une solution aqueuse, qui présente à la fois des caractéristiques de viscosité en écoulement satisfaisant au mode d'application de ladite formulation, et permettant d'éviter le phénomène de rebond de la gouttelette de formulation sur la surface de la plante à traiter.

 La présente invention a donc pour objectif de pallier ces difficultés.

 Elle consiste en l'utilisation en tant qu'agent anti-rebond, dans des formulations destinées à être mises en oeuvre en présence d'une solution aqueuse, d'au moins un

composé présentant une viscosité élongationnelle supérieure ou égale à deux fois celle de l'eau et une viscosité en écoulement inférieure ou égale à six fois celle de l'eau ; ces viscosités étant mesurées pour des concentrations en composé comprises entre 0,05 et 3 g/l.

5 Le composé employé comme agent anti-rebond présente le double avantage d'éliminer le phénomène de rebond sans augmenter de façon rédhibitoire, la viscosité de la formulation lors de son application. De cette façon, la formulation est toujours aussi facilement pompable et pulvérisable.

10 En outre, ledit composé confère à la solution dans laquelle il est utilisé, des propriétés anti-rebond, même lorsqu'il est utilisé seul. Ainsi, il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre un tensioactif, par exemple, pour obtenir de bonnes propriétés anti-rebond.

Par ailleurs, l'agent anti-rebond selon l'invention peut être avantageusement mis en œuvre en tank-mix, c'est-à-dire être mélangé à la formulation juste avant son application. L'agent anti-rebond selon l'invention peut être présent en tant qu'activateur biologique ; c'est-à-dire être formulé avec la matière active.

20 Enfin, l'agent anti-rebond selon l'invention peut entrer dans la composition de nombreuses formulations phytosanitaires qui sont destinées à être appliquées en milieu aqueux. Par exemple, on peut citer les formulations solides, comme notamment, les poudres mouillables, les granulés dispersables ; de même que les formulations liquides, telles que les concentrés émulsionnables, les suspensions, les suspo-émulsions, les émulsions concentrées.

Mais d'autres avantages et caractéristiques apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui va suivre.

25 Ainsi que cela a été indiqué plus haut, la présente invention a pour objet l'utilisation en tant qu'agent anti-rebond, dans des formulations destinées à être mises en œuvre en présence d'une solution aqueuse, d'au moins un composé présentant une viscosité élongationnelle supérieure ou égale à deux fois celle de l'eau et une viscosité en écoulement inférieure ou égale à six fois celle de l'eau ; ces viscosités étant mesurées pour des concentrations en composé comprises entre 0,05 et 3 g/l.

30 Par viscosité élongationnelle, on entend la viscosité rencontrée lors de la déformation d'un fluide.

Par viscosité en écoulement, on entend la viscosité lors d'un cisaillement simple d'un fluide.

35 Pour plus de précision à propos de ces viscosités, on pourra se référer à l'ouvrage suivant : Rheometry, Chap. VII ; K. Walters ; Chapman and Hall, 1975, p. 210 et suivantes.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, le composé présente une viscosité élongationnelle supérieure ou égale à dix fois celle de l'eau.

En ce qui concerne la viscosité en écoulement dudit composé, selon une variante de l'invention, celle-ci est inférieure ou égale à 3 fois celle de l'eau. De préférence, la viscosité en écoulement du composé est inférieure ou égale à 1,5 fois celle de l'eau.

De manière avantageuse, le composé utilisé comme agent anti-rebond peut de plus présenter une vitesse de rétraction inférieure ou égale à 200 mm/s, de préférence inférieure ou égale à 100 mm/s.

Il est précisé que la vitesse de rétraction, qui correspond à la phase de diminution du diamètre de la goutte étalée sur un support hydrophobe, est mesurée sur avec une formulation comprenant 1 g/l de composé anti-rebond, dans une solution aqueuse. La mesure est effectuée en laissant tomber une goutte d'un diamètre de 2 mm, d'une hauteur de 60 cm sur une surface hydrophobe, c'est-à-dire un support pour lequel l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 110°, (ici la surface est traitée avec de l'acide stéarique). La variation du diamètre de la goutte est enregistrée avec une caméra rapide, capable de prendre 1000 photos à la seconde.

Le composé mis en oeuvre dans l'invention est choisi parmi des polymères ou les polymères tensioactifs, hydrosolubles ou hydrodispersables, présentant une masse moléculaire comprise entre $5 \cdot 10^4$ et $5 \cdot 10^6$ g/mol. Plus particulièrement la masse moléculaire du composé est comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $5 \cdot 10^6$ g/mol, et de préférence entre 10^6 et $5 \cdot 10^6$ g/mol.

De préférence, le composé mis en oeuvre est tel qu'il comprend au moins une chaîne polymérique dont la masse moléculaire est comprise dans les intervalles ci-dessus. Par ailleurs, cette chaîne est soluble à au moins 80 %, de préférence au moins 90 % en milieu aqueux ; le composé étant présent à une concentration comprise entre 0,05 et 3 g/l. Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, la chaîne polymérique dudit composé, et de préférence le composé lui-même, est totalement soluble en milieu aqueux, dans les conditions de concentrations indiquées.

Une première catégorie de composé susceptible d'être utilisé de manière convenable en tant qu'agent anti-rebond, est constituée par un polymère ou un copolymère polyhydroxylé choisi parmi les polysaccharides d'origine animale, végétale ou bactérienne, ou encore l'alcool polyvinylique, les alcools polyphénoliques, ou leurs dérivés.

Les polysaccharides peuvent être mis en oeuvre sous une forme ionique ou non ionique.

La gomme xanthane, les succinoglycannes, la gomme arabique, les carraghénanes, les alginates sont des éléments représentatifs des polysaccharides anioniques, on peut aussi citer les dérivés cationiques de l'amidon.

Pour ce qui a trait aux polysaccharides non ioniques, on peut citer notamment les galactomannanes, comme la gomme de guar ou ses dérivés comme l'hydroxypropylguar, la gomme de caroube, l'amidon soluble et ses dérivés non ioniques, la cellulose et ses dérivés carboxyalkylés, hydroxyalkylés, pour lesquels la partie alkyle
5 comporte 1 à 4 atomes de carbone.

A titre de polymères ou copolymères polyhydroxylés, et comme indiqué auparavant, conviennent l'alcool polyvinylique, les alcools polyphénoliques, ou leurs dérivés.

Parmi les dérivés possibles, notons les (co)polymères polyéthérifiés, tels que ceux
10 dont la partie éther est un radical alkyle en C_1 - C_{18} , ou aryle en C_6 - C_{18} , alkylaryle ou encore arylalkyle ; les parties alkyle et aryle étant définies ci-dessus.

Peuvent également convenir à titre de dérivés, des (co)polymères portant au moins un radical ionique (anionique, cationique, zwitterionique, amphotères). A titre de radical anionique, on peut citer sans intention de se limiter, les radicaux du type sulfonate, sulfate, carboxylate, phosphate, phosphonate ; à titre d'exemple de radical cationique, on
15 peut citer les radicaux du type ammonium quaternaires comme $N(R)_4^+$ avec R, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_6 ; les radicaux zwitterioniques et amphotères correspondant à la combinaison des deux types de radicaux précités.

Il est fait remarquer que les (co)polymères de type polyphénoliques sont des
20 substances naturelles, qui peuvent, notamment, être extraites de certaines plantes comme les caféiers, les théiers.

Une seconde catégorie avantageuse de composé anti-rebond possible, a pour objet les dérivés polyoxyalkylénés du glycol, la partie oxyde d'alkylène correspondant à
25 l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou leurs mélanges. Dans le cas où l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène sont présents, leurs répartition peut être statistique ou bloc. De préférence, on met en oeuvre un dérivé polyoxyéthyléné du glycol.

Conviennent aussi des copolymères obtenus à partir d'oxyde d'alkylène et d'au moins un monomère saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs groupements
30 carboxyliques, se trouvant sous une forme d'acide, de sels de métal alcalin, d'ester ou encore d'amide, ou comprenant un groupe amino ou nitrile, ou comprenant un groupement hétérocyclique contenant de l'azote.

A titre de monomère saturé ou insaturé comprenant un ou plusieurs groupements carboxyliques, on peut citer les mono- ou di-acides en C_3 - C_{10} , ainsi que leurs dérivés
35 sous forme de sels de métaux alcalin, alcalino-terreux, d'ammonium (type $N(R)_4^+$, avec R représentant l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_6), sous forme de mono- ou di-esters avec au moins un alcool en C_1 - C_{12} , plus particulièrement en C_1 - C_8 , et leurs dérivés N-alkylés, ou sous forme d'amide.

Par exemple, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, ainsi que les sels d'acides ou les mono- di-esters obtenus à partir des acides et des alcools suivants :
5 méthanol, éthanol, propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol, éthyl-2-hexanol, à titre d'illustration non limitative. Les acides aminés ou leurs sels ou esters conviennent à la réalisation de l'invention, comme l'acide aspartique.

Conviennent aussi les monomères du type des esters vinyliques d'acide carboxylique en C₂-C₁₀, comme par exemple, l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle,
10 le propionate de vinyle.

En ce qui concerne les monomères saturés ou insaturés, comprenant un groupe amino, amido ou nitrile, on peut citer les monomères dont la chaîne hydrocarbonée est en C₃-C₁₂. A titre de monomère saturé, on peut citer l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidone, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle, tel
15 que le diméthylamino(méth)acrylate, le ditertiobutylaminoéthyle(méth)acrylate, le diméthylamino (méth)acrylamide, le ditertiobutylaminoéthyle (méth)acrylamide.

Une troisième catégorie de composé susceptible d'être utilisé comme agent anti-rebond, est constituée par les polymères végétaux comme le lignosulfonate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

20 Une quatrième catégorie est représentée par des composés choisis parmi les polymères obtenus à partir d'au moins un monomère saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs groupements carboxyliques, se trouvant sous une forme d'acide, de sels de métal alcalin, d'ester ou encore d'amide, ou comprenant un groupe amino ou nitrile, ou comprenant un groupement hétérocyclique contenant de l'azote, ainsi que les
25 copolymères obtenus par réaction d'au moins l'un des monomères précités avec au moins un second monomère hydrocarboné portant une ou plusieurs insaturations éthyléniques.

A titre de monomère saturé ou insaturé comprenant un ou plusieurs groupements carboxyliques, on peut citer les mono- ou di-acides en C₃-C₁₀, ainsi que leurs dérivés
30 sous forme de sels de métaux alcalin, alcalino-terreux, d'ammonium (type N(R)₄⁺, avec R représentant l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆), sous forme de mono- ou di-esters avec au moins un alcool en C₁-C₁₂, plus particulièrement en C₁-C₈, et leurs dérivés N-alkylés, ou sous forme d'amide.

Par exemple, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide
35 itaconique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, ainsi que les sels d'acides ou les mono- di-esters obtenus à partir des acides et des alcools suivants : méthanol, éthanol, propanol, n-butanol, isopropanol, isobutanol, éthyl-2-hexanol, à titre

d'illustration non limitative. Les acides aminés ou leurs sels ou esters conviennent à la réalisation de l'invention, comme l'acide aspartique.

Conviennent aussi les monomères du type des esters vinyliques d'acide carboxylique en C₂-C₁₀, comme par exemple, l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle.

En ce qui concerne les monomères saturés ou insaturés, comprenant un groupe amino, amido ou nitrile, on peut citer les monomères dont la chaîne hydrocarbonée est en C₃-C₁₂. A titre de monomère saturé, on peut citer l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidone, la vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle, tel que le diméthylamino(méth)acrylate, le ditertiobutylaminoéthyle(méth)acrylate, le diméthylamino (méth)acrylamide, le ditertiobutylaminoéthyle (méth)acrylamide.

On peut mettre en oeuvre chacun des monomères précités sous la forme de dérivés ioniques, c'est-à-dire comprenant au moins une fonction sulfonique, par exemple, sous forme acide ou salifiée, totalement ou partiellement.

En ce qui concerne le second type de monomère, employé en combinaison avec les premiers cités, on peut mentionner sans intention de s'y limiter des monomères hydrocarbonés en C₂-C₁₂, comprenant ou non un radical aryle, et présentant en outre au moins une insaturation éthylénique. Conviennent entre autres le butadiène, l'isobutylène, le diisobutylène, le styrène, le vinylstyrène, l'alphaméthylstyrène, le vinyltoluène.

Parmi les polymères particulièrement avantageux, on peut citer les polymères tels que le polyacrylate ; le polyméthacrylate ; la polyvinylpyrrolidone ; le polyacrylamide ; le polyaspartate.

On peut mentionner de même des copolymères d'acide ou d'anhydride maléique avec l'isobutylène ou le diisobutylène ; de pyrrolidone et d'acétate de vinyle.

Notons que selon la nature du composé mis en oeuvre, le milieu aqueux pourra être additionné par exemple de base ou d'acide, de manière à avoir son pH ajusté afin que la solubilité dudit composé corresponde aux critères mentionnés auparavant.

Le composé employé en tant qu'agent anti-rebond peut être présent sous la forme d'un composé unique, de plusieurs composés faisant partie de la même catégorie ou encore de plusieurs composés correspondant à plusieurs catégories.

Le composé anti-rebond selon l'invention peut être mis en oeuvre dans la formulation de deux manières.

La première consiste à l'ajouter à la formulation, lors de l'application de cette dernière (additif tank-mix).

La seconde consiste à ajouter le composé anti-rebond à la formulation, lors de la préparation de cette dernière (additif activateur biologique).

De manière avantageuse, la concentration totale en composé dans la formulation est plus particulièrement comprise entre 0,05 et 3 g/l. Selon une variante plus précise,

ladite concentration est comprise entre 0,05 et 1 g/l. De préférence, cette concentration est comprise entre 0,05 et 0,5 g/l.

Il est à noter que cette gamme de concentration est donnée pour la formulation finale, c'est-à-dire la formulation qui doit être mise en contact avec la plante à traiter.

5 En conséquence, si le composé est mis en oeuvre en tank mix, alors la quantité mise en oeuvre est calculée de manière à ce que la concentration dans la formulation finale soit dans la gamme précédemment indiquée.

10 Si le composé est mis en oeuvre en tant qu'activateur biologique, alors la concentration en ce composé dans la préformulation est calculée en fonction du degré de dilution ultérieur de ladite formulation.

Le composé anti-rebond selon la présente invention peut être de manière très avantageuse mis en oeuvre dans toute formulation phytosanitaire à base de matières actives du genre des pesticides (herbicides, insecticides, fongicides, etc.) ou bien des additifs de contrôle de la croissance des plantes (oligoéléments).

15 La présente invention peut être de manière avantageuse appliquée à tout type de formulation phytosanitaire, dans la mesure où celle-ci est destinée à être mise en présence d'un liquide comprenant de l'eau, avant d'être appliquée sur les plantes à traiter. En d'autres termes, les formulations, avant dilution, peuvent se trouver sous la forme de liquide ou de solides.

20 Il est fait remarquer que classiquement, les formulations phytosanitaires sont diluées dans un milieu aqueux avant leur application.

Les matières actives entrant dans la composition de telles formulations phytosanitaires peuvent être solides, hydrosolubles, hydrodispersibles.

25 A titre d'exemple de matières actives convenables, on peut citer entre autres, l'Amétryne, le Diuron, le Linuron, le Chlortoluron, l'Isoproturon, le Nicosulfuron, le Metamitron, le Diazinon, l'Acclonifen, l'Atrazine, le Chlorothalonil, le Bromoxynil, le Bromoxynil heptanoate, le Bromoxynil octanoate, le Mancozeb, la Manèbe, le Zineb, la Phenmedipham, le Propanyl, la série des phénoxyphénoxy, la série des hétéroaryloxyphénoxy, le CMPP, le MCPA, le 2,4-D, la Simazine, les produits actifs de la
30 série des imidazolinones, la famille des organophosphorés, avec notamment l'Azinphos-éthyl, l'Azinphos-méthyl, l'Alachlore, le Chlorpyrifos, le Diciofop-méthyl, le Fénoxaprop-éthyl, le Méthoxychlore, la Cyperméthrine, le Fenoxycarbe. Les dérivés aminophosphates et préférentiellement le glyphosate, le sulposate, le glufosinate, ainsi que leurs sels organiques (les sels d'ammonium, substitués ou non, dont les amines
35 secondaires ou primaires comme l'isopropylamine, la diméthylamine ou les diamines comme l'éthylènediamine, ou encore ses sels de sulfonium, en particulier le triméthylsulfonium) ou inorganiques (comme les sels de métaux alcalins comme le sodium ou le potassium).

5 Les éléments constitutifs des formulations phytosanitaires sont ceux entrant généralement employés dans les formulations de ce domaine.

10

Lesdits tensioactifs peuvent être ioniques ou non.

L'homme de l'art peut la déterminer sans difficulté.

A titre de tensioactifs anioniques, on peut citer, sans intention de s'y limiter :

- 15

- les esters sulfates obtenus à partir d'alcools saturés, ou aromatiques, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés), et pour lesquels les fonctions sulfates se présentent sous la forme acide libre, ou partiellement ou totalement neutralisées. A titre d'exemple, on peut citer les esters sulfates obtenus plus particulièrement à partir d'alcools en C₈-C₂₀, saturés ou insaturés, pouvant comprendre 1 à 8 motifs alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) ; les esters sulfates obtenus à partir de phénol polyalcoxylé, substitués par 1 à 3 groupements hydroxycarbonés en C₂-C₃₀, saturés ou insaturés, et dans lesquels le nombre de motifs alcoxylés est compris entre 2 et 40 ; les esters sulfates obtenus à partir de mono-, di- ou tristyrilphénol polyalcoxylés dans lesquels le nombre de motifs alcoxylés varie de 2 à 40.

Il est à noter que dans les cas où les composés sont sous une forme partiellement ou totalement salifiée, le contre-ion peut être un métal alcalin, tel que le sodium ou le potassium, ou encore un ion ammonium de formule $N(R)_4^+$ dans laquelle R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un atome d'oxygène.

A titres de tensioactifs non ioniques, on peut citer à titre d'illustration non limitative :

- les phénols polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) substitués par au moins un radical alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₄-C₁₂, ou substitués par au moins un radical alkylaryle dont la partie alkyle est en C₁-C₆. Plus particulièrement, le nombre total de motifs alcoxylés est compris entre 2 et 100. A titre d'exemple, on peut citer les mono-, di- ou tri (phényléthyl) phénols polyalcoxylés, ou les nonylphénols polyalcoxylés.
- les alcools ou les acides gras en C₆-C₂₂, éventuellement polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés). Dans le cas où ils sont présents, le nombre des motifs alcoxylés est compris entre 1 et 60. Le terme acide gras éthoxylé inclut aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par estérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.
- les triglycérides polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) d'origine végétale ou animale. Ainsi conviennent les triglycérides issus du saindoux, du suif, de l'huile d'arachide, de l'huile de beurre, de l'huile de graine de coton, de l'huile de lin, de l'huile d'olive, de l'huile de palme, de l'huile de pépins de raisin, de l'huile de poisson, de l'huile de soja, de l'huile de ricin, de l'huile de colza, de l'huile de coprah, de l'huile de noix de coco, et comprenant un nombre total de motifs alcoxylés compris entre 1 et 60. Le terme triglycéride éthoxylé vise aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par transestérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

- les esters de sorbitan polyalcoylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés), plus particulièrement les esters de sorbitol cyclisé d'acides gras de C₁₀ à C₂₀ comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et comprenant un nombre total de motifs alcoylés compris entre 2 et 50.

5 Les formulations peuvent comprendre d'autres additifs classiques dans le domaine, qui peuvent avoir, entre autres propriétés, des rôles d'agents mouillants, dispersants, désintégrants, liants, antimottants et/ou stabilisants.

La quantité en ces composés varie dans une large gamme et dépend, là encore, de la mise en forme de la formulation.

10 Parmi de tels composés, on peut mentionner entre autres, les sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'alkylnaphtalène sulfonates condensés au formol ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium de 4,4'-dihydroxybiphénylesulfonate condensés au formol ; les sels de métaux alcalins ou d'ammonium d'alkylarylphosphates ou d'alkylarylsulfates, comme les mono-, di- ou tri-styrylphénols polyoxyéthylénés et/ou
15 polyoxypropylénés, phosphatés ou sulfatés, neutralisés ou non et leurs mélanges. Il est à noter qu'ammonium représente N(R)₄⁺, avec R, identiques ou différents, représentant des atomes d'hydrogène, ou des radicaux hydrocarbonés en C₁-C₄.

Conviennent aussi les sels de métaux alcalins ou d'ammonium, de polymères comprenant au moins un monomère choisi parmi les acides, les diacides ou les
20 anhydrides insaturés en C₃-C₅, éventuellement combinés à au moins un monomère choisi parmi les radicaux hydrocarbonés, insaturés, linéaires ou ramifiés en C₄-C₈.

Plus particulièrement, on peut utiliser des polymères comprenant en tant que monomères, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide acrylique, l'acid
méthacrylique, seuls ou en mélanges. Lesdits polymères peuvent de même comprendre
25 au moins un monomère choisi parmi l'isobutylène ou le diisobutylène.

Ce polymère peut se trouver sous une forme acide ou bien sous une forme de sel de métal alcalin ou d'ammonium. De préférence, le copolymère se trouve sous forme de sels de sodium. De préférence, on met en oeuvre un polymère comprenant de l'acide maléique, et/ou l'anhydride maléique combiné(s) avec l'isobutylène et/ou le diisobutylène.
30 La répartition des monomères est alternante dans la molécule. De préférence, la proportion du monomère de type acide/anhydride par rapport au monomère de type hydrocarboné est de 50/50.

Il est fait remarquer que les tensioactifs et agents qui viennent d'être cités sont différents des composés entrant dans la formulation en tant qu'agent anti-rebond. En
35 effet, les premiers ne présentent pas une masse moléculaire aussi élevée que celle des composés anti-rebond mis en oeuvre dans l'invention.

En tant qu'agent anti-mottant peuvent convenir, les phosphates d'ammonium ou de sodium, le carbonate ou bicarbonate de sodium, l'acétate de sodium, le métasilicate de

sodium, les sulfates de magnésium, zinc ou calcium, l'hydroxyde de magnésium, le chlorure de calcium, les tamis moléculaires, les oxydes de baryum ou de calcium, la silice, seuls ou en mélange.

5 Parmi les stabilisants chimiques, on peut citer sans intention de s'y limiter les sulfates de métaux alcalino-terreux ou de transition, l'hexamétaphosphate de sodium, le chlorure de calcium, l'anhydride borique, seuls ou en mélange.

Les formulations peuvent, si nécessaire, comprendre une ou plusieurs charges inertes, telles que les argiles, les silices synthétiques et de diatomées, les silicates de calcium ou magnésium, le dioxyde de titane, les oxydes d'aluminium, zinc ou calcium, les
10 carbonates de calcium ou de magnésium, les sulfates de sodium, ammonium, calcium, le noir de carbone, seuls ou en mélange.

La quantité de charge, si elles sont présentes, peut être déterminée sans difficulté par l'homme du métier.

15 Les formulations selon l'invention sont obtenues en mettant en oeuvre les méthodes classiques dans le domaine.

Ainsi, dans le cas où les formulations se trouvent sous la forme de solutions, suspensions, suspo-émulsions, on procède en mettant en contact les éléments constitutifs de la formulation, éventuellement en présence de l'agent anti-rebond dont l'utilisation fait l'objet de l'invention, si ce dernier n'est pas mis en oeuvre en tank-mix.

20 L'opération est généralement réalisée sous agitation à une température voisine de la température ambiante.

Si nécessaire, un broyage peut être mis en oeuvre.

Il est à noter que l'on peut introduire des additifs classiques lors de la préparation de la formulation, tels que les agents anti-mousses, choisis par exemple parmi les
25 substances silicones.

Dans le cas où la formulation se présente sous une forme de poudre, une étape de séchage est réalisée après celle de mise en contact des divers éléments constitutifs de la formulation.

30 Le séchage a lieu en mettant en oeuvre des moyens classiques. Mais de préférence, ledit séchage a lieu par atomisation, c'est-à-dire par pulvérisation de la suspension dans une atmosphère chaude (spray-drying). Cette atmosphère chaude est de manière avantageuse, de l'air.

L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut
35 également utiliser des atomiseurs dits à turbine.

Ce séchage peut avoir lieu à co-courant, à contre-courant.

Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de bas de

MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type décrit notamment dans les
5 demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321.

A titre d'illustration, la température d'entrée des gaz lors du séchage est comprise entre 150 et 250°C.

Bien évidemment, la température à laquelle est soumise la matière active durant le séchage, reste inférieure à la température de dégradation des éléments constitutifs de la
10 formulation.

Enfin, si nécessaire, la formulation solide obtenue, peut être mise en forme par granulation et /ou extrusion, pour donner des granulés.

EXEMPLE

15

Cet exemple a pour objet d'évaluer les vitesses de rétraction d'un composé, présent en milieu aqueux.

Les vitesses sont mesurées avec une caméra NAC HSV-1000, capable de prendre
20 1000 images couleur à la seconde. La caméra a une résolution de 350/370 lignes HTV.

Durant la prise d'images, on utilise une lampe à arc continue et/ou une source stroboscopique à forte puissance.

La surface hydrophobe sur laquelle la goutte tombe est constituée d'une plaque de
25 verre de 1 cm sur 1 cm de côté, traitée avec de l'acide stéarique.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Composé	Concentration (g/l)	Vitesse de rétraction (mm/s)
Eau	-	900
Geroxon T36 (*)	1	750
Polyéthylène glycol (Mw = $5 \cdot 10^6$ g/mol)	0,5	50
Jaguar 8000 (*) (Mw $\approx 2 \cdot 10^6$ g/mol)	1 (pH = 7)	13,8
Ethylhydroxyéthyl cellulose (Mw = 10^5 g/mol)	1	2

(*) Commercialisés par Rhodia Chimie

REVENDICATIONS

1. Utilisation en tant qu'agent anti-rebond, dans des formulations destinées à être
5 mises en oeuvre en présence d'une solution aqueuse, d'au moins un composé présentant une viscosité élongationnelle supérieure ou égale à deux fois celle de l'eau et une viscosité en écoulement inférieure ou égale à six fois celle de l'eau ; ces viscosités étant mesurées pour des concentrations en composé comprises entre 0,05 et 3 g/l.
- 10 2. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé présente une viscosité élongationnelle supérieure ou égale à dix fois celle de l'eau.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé présente une viscosité en écoulement inférieure ou égale à 3 fois
15 celle de l'eau et de préférence inférieure ou égale à 1,5 fois celle de l'eau.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit composé est choisi parmi des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables présentant une masse moléculaire comprise entre $5 \cdot 10^4$ et $5 \cdot 10^6$
20 g/mol, plus particulièrement entre $5 \cdot 10^5$ et $5 \cdot 10^6$ g/mol, et de préférence entre 10^6 et $5 \cdot 10^6$ g/mol.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé présente une vitesse de rétraction inférieure ou égale à 200 mm/s, de
25 préférence inférieure ou égale à 100 mm/s.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est un polymère polyhydroxylé choisi parmi les polysaccharides d'origine animale, végétale ou bactérienne, ou encore l'alcool polyvinylique, l'alcool
30 polyphénolique, ou leurs dérivés.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est choisi parmi les dérivés polyoxyalkylénés du glycol, la partie oxyde d'alkylène correspondant à l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou leurs
35 mélanges ; ou encore choisi parmi les copolymères obtenus à partir d'au moins un monomère saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs groupements carboxyliques, se trouvant sous une forme d'acide, de sels de métal alcalin, d'ester ou encore d'amide,

ou comprenant un groupe amino ou nitrile, ou comprenant un groupement hétérocyclique contenant de l'azote.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est choisi parmi les polymères végétaux comme le lignosulfonate de métal alcalin, alcalino-terreux ou d'ammonium.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est choisi parmi les polymères obtenus à partir d'au moins un monomère saturé ou insaturé, comprenant un ou plusieurs groupements carboxyliques, se trouvant sous une forme d'acide, de sels de métal alcalin, d'ester ou encore d'amide, ou comprenant un groupe amino ou nitrile, ou comprenant un groupement hétérocyclique contenant de l'azote, ainsi que les copolymères obtenus par réaction d'au moins l'un des monomères précités avec au moins un second monomère hydrocarboné portant un ou plusieurs insaturations éthyléniques.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration totale en composé dans la formulation est comprise entre 0,05 et 3 g/l, plus particulièrement entre 0,05 et 1 g/l et de préférence comprise entre 0,05 et 0,5 g/l.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé est ajouté à la formulation, lors de l'application de cette dernière.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé est ajouté à la formulation lors de la préparation de cette dernière.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No

PCT/FR 99/02002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/24 A01N25/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CROPU 'Online! STN-International STN-accession no. 96-80920, C.CSORBA ET AL.: "Options for reduced volume 'coarsa' droplet spraying." XP002103293 abstract & PROC.BR.CROP PROT.CONF.WEEDS, vol. 2, 1995, pages 513-520,</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	<p>1-6, 10-12</p>

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 1999

Date of mailing of the international search report

10/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No

PCT/FR 99/02002

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W.WIRTH ET AL.: "Mechanisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions" PESTICIDE SCIENCE., vol. 33, no. 4, 1991, pages 411-420, XP002103289 BARKING GB page 413, paragraph 4 page 418, paragraph 2	1-6, 10-12
X	DATABASE HCA 'Online! R.A.DOWNER ET AL.: "Characterizing the impact of drift management adjuvants on the dose transfer process" retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 125:295162 HCA XP002103292 abstract & FRI BULL, no. 193, 1995, pages 138-143,	1-12
X	B.REEVES: "The Use of a 'Sticker' Type of Adjuvant with Insecticides" PESTICIDE SCIENCE., vol. 37, no. 2, 1993, pages 206-207, XP002103290 BARKING GB the whole document	1-5,7, 9-12
A	J.J.SPILLMAN: "Spray Impaction, Retention and Adhesion: an Introduction to Basic Characteristics" PESTICIDE SCIENCE., vol. 15, no. 2, April 1984 (1984-04), pages 97-106, XP002103291 BARKING GB page 105, paragraph 2 - paragraph 7	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No
PCT/FR 99/02002

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A01N25/24 A01N25/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE CROPU 'Online! STN-International STN-accession no. 96-80920, C.CSORBA ET AL.: "Options for reduced volume 'coarsa' droplet spraying." XP002103293 abrégé: & PROC.BR.CROP PROT.CONF.WEEDS, vol. 2, 1995, pages 513-520,</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	<p>1-6, 10-12</p>

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 novembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/11/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lamers, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demo Internationale No
PCT/FR 99/02002

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>W.WIRTH ET AL.: "Mechanisms Controlling Leaf Retention of Agricultural Spray Solutions" PESTICIDE SCIENCE., vol. 33, no. 4, 1991, pages 411-420, XP002103289 BARKING GB page 413, alinéa 4 page 418, alinéa 2</p>	1-6, 10-12
X	<p>DATABASE HCA 'Online! R.A.DOWNER ET AL.: "Characterizing the impact of drift management adjuvants on the dose transfer process" retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 125:295162 HCA XP002103292 abrégé & FRI BULL, no. 193, 1995, pages 138-143,</p>	1-12
X	<p>B.REEVES: "The Use of a 'Sticker' Type of Adjuvant with Insecticides" PESTICIDE SCIENCE., vol. 37, no. 2, 1993, pages 206-207, XP002103290 BARKING GB le document en entier</p>	1-5,7, 9-12
A	<p>J.J.SPILLMAN: "Spray Impaction, Retention and Adhesion: an Introduction to Basic Characteristics" PESTICIDE SCIENCE., vol. 15, no. 2, avril 1984 (1984-04), pages 97-106, XP002103291 BARKING GB page 105, alinéa 2 - alinéa 7</p>	1-12